Beiträge

zur

Kenntnis der Amidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Paul Weinschenk
aus Braunschweig.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0280

Amidine oder Amimide sind wohlcharakterisierte Basen, welche zum Teil krystallisieren und meistens beständige Salze bilden. Die Amidine leiten sich ab aus den Säureamiden $RCONH_2$, RCONHR und $RCONR_2$ durch Austausch von Sauerstoff gegen den Imidrest NH, in welchem wiederum das Wasserstoffatom durch ein Radikal ersetzt werden kann.

Das Ausgangsmaterial für die nichtsubstituierten Amidine, die salzsauren Imidoäther, wurden schon Ende der siebziger Jahre infolge ihrer sehr grossen Krystallisationsfähigkeit entdeckt. Damals arbeitete zuerst A. Pinner und Fr. Klein über Imidoäther, nachdem H. Beckarts und R. Otto[1]) im Jahre 1876 eine Notiz veröffentlicht hatten, dass durch Sättigen einer absolut alkoholischen Lösung der Nitrile mit Salzsäuregas die Säureäther leicht zu erhalten wären.

Aus den Imidoäthern wurden alsdann die Amidine durch Einwirkung von Ammoniak oder dessen Substitute erhalten.

Die im nachfolgenden angewandten Amidine sind teils aus Imidoäthern nach Pinner[2]), teils nach Bernthsen[3]) durch Erhitzen eines Nitrils mit salzsaurem Amin und auch zum Teil nach Wallach[4]) aus dem Imidchlorid dargestellt und sind die Vorschriften hierzu in folgenden Abhandlungen genau angegeben.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1590.
[2]) Pinner, „Die Imidoäther und ihre Derivate".
[3]) Bernthsen, Annalen der Chemie 184, 348.
[4]) Wallach, Annal. d. Chemie 184, 80.

Die Amidine sind bereits in ziemlich grosser Anzahl dargestellt, und A. Pinner hat die Ergebnisse seiner Untersuchungen in einem besonderen Buche, „Die Imidoäther und ihre Derivate", zusammengestellt.

Man hat aber trotz der vorgeschrittenen Arbeiten über Amidine noch sehr viele Zweifel über die Konstitution verschiedener Amidine nicht beseitigen können.

Da nun Beckmann und Fellrath[1]) in ihrer Arbeit mit Hilfe der Reduktion und auch der Spaltung mit Salzsäure die Konstitutionsformel verschiedener Amidine ermittelt haben, so sind im nachfolgenden diese Versuche sowohl mit unsubstituierten Amidinen als auch mit mono- und disubstituierten Amidinen ausgeführt.

Sodann haben Beckmann und Fellrath[2]) gefunden, dass zum Beispiel durch Einwirkung von Methylbenzylamin auf Benzanilidimidchlorid eine Verbindung entsteht, welche der durch Methylierung des auf verschiedenen Wegen dargestellten Benzyl-Phenyl-Benzenylamidins entstehenden Verbindung isomer ist und sind daher ebenfalls die Resultate der Darstellung verschiedener isomerer Amidine mit zusammengesetzten Radikalen aufgeführt. Es sind auch bei diesen Amidinen Abweichungen in der Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Beckmannschen Methode gefunden, wie solche auch schon früher von Beckmann und Fellrath[3]) beobachtet worden sind.

Einwirkung von Jodmethyl auf reines Benzamidin.

Reines Benzamidin wurde dargestellt nach Pinner durch Einleitung von wenig mehr als einem Molekül trocknen Salzsäuregases in ein Gemisch aus einem Molekül Benzonitril und einem Molekül absoluten Alkohols, welches sich in einem gewogenen Kölbchen befand.

---

[1]) u. [2]) Beckmann und Fellrath, Annal. d. Chemie 273.
[3]) Beckmann und Fellrath, Annal. d. Chemie 273.

Nach circa vierundzwanzigstündigem Stehen erstarrte die Masse zu prachtvollen prismatischen Krystallen, die aus salzsaurem Benzimidoäthyläther bestanden:

$$C_6H_5 - CN + C_2H_5OH + HCl = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NHHCl \\ \diagdown OC_2H_5.\end{matrix}$$

Der zerriebene salzsaure Benzimidoäthyläther wurde sodann mit alkoholischem Ammoniak versetzt und hierauf wiederum von dem zerriebenen Äther eingetragen u. s. w. bis sämtlicher Imidoäther mit Ammoniak versetzt war und die breiige Masse noch alkalisch reagierte. Dann wurde diese Mischung ca. zwei Tage an einen warmen Ort gesetzt, der ungelöste Salmiak abfiltriert, der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert und der heisse Rückstand zur Krystallisation in eine Schale gegossen. Nach dem Erkalten wurde sodann die Masse behufs Umkrystallisation in Wasser aufgelöst, wobei jedoch ein Teil ungelöst zurückblieb. Dieses Gemisch wurde nun filtriert und aus dem Filtrat das salzsaure Benzamidin in grossen, durchsichtigen, glasglänzenden Säulen durch Krystallisation erhalten. Der ungelöste Rückstand, der sich weder in Wasser noch verdünnten Säuren und kaltem Alkohol, schwer in heissem Alkohol und Äther löste, wurde aus Toluol umkrystallisiert, wobei sich lange, glasglänzende, prismatische Krystalle bildeten.

Die Molekulargewichtsbestimmung[1]) in Benzol ergab folgende Resultate:

Siedemethode.

g Substanz.	g Benzol.	Erhöhung.	Mol.-Gew.
0,1295	15,3	0,075°	302.
0,2513	„	0,145°	302.
0,3725	„	0,210°	309.

[1]) Sämtliche Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Siede- bezw. Gefriermethode mit den Apparaten von E. Beckmann ausgeführt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2197 g Subst. gaben 0,09598 H_2O u. 0,65424 CO_2.
II. 0,30065 g „ „ 0,1305 H_2O u. 0,89697 CO_2.

Berechnet für	Gefunden:			
$(C_7H_5N)_3$:	I.	II.	III.	IV.
C 81,54 %,	81,20 %,	81,36 %,	—	—
H 4,85 %,	4,85 %,	4,82 %.	—	—
N 13,59 %.	—	—	13,41 %,	13,65 %.

Dieser Körper war das schon früher von Cloëz[1]) entdeckte, von Henry[2]) bei der Destillation von Benzamid mit Phosphorpentasulfid als Rückstand neben Phosphorsäureanhydrid erhaltene, von Engler[3]) und von Pinner[4]) beim Erhitzen von Benzimidoamid neben Ammoniak erhaltene Kyanphenin, welches bei 231° schmilzt und die Formel $(C_6H_5CN)_3$ hat. Pinner hat es auch später nochmals bei der Darstellung des salzsauren Benzamidins nach obiger Vorschrift erhalten und in dem von ihm verfassten Buche „Die Imidoäther und ihre Derivate“ näher beschrieben. Das krystallisierte salzsaure Amidin wurde in Wasser gelöst und mit concentrierter Kalilauge versetzt, worauf sich reines Benzamidin in öligen Tropfen abschied. Dieses wurde mit alkoholhaltigem Äther aufgenommen und alsdann der Äther mit dem Alkohol verdunstet. Das reine Amidin, welches anfangs ölig war, jedoch nach einiger Zeit im Exsiccator zu einer faserigen harten Krystallmasse erstarrte, wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, Jodmethyl hinzugefügt, das Gemisch einige Zeit in eine Temperatur von 30—35° gestellt und hierauf in einen Exsiccator gebracht, sodass der Alkohol nur ganz allmählich verdunsten konnte. Nach vierzehn Tagen bis drei Wochen zeigten sich zahlreiche lange, prismatische,

---

[1]) Henry, Annal. d. Chemie 115, 23.
[2]) Henry, Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 207.
[3]) Engler, Annal. d. Chemie 133, 146.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 6.

glasglänzende, aus einem Jodhydrat bestehende Krystalle, welche bei 255° unter Zersetzung schmolzen. Aus diesem so erhaltenen Jodhydrat bildete sich auf Zusatz verdünnter Kalilauge wiederum eine ölige Schicht, welche abermals mit alkoholhaltigem Äther im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt und zur Krystallisation in einen Exsiccator gebracht wurde.

Da nun nach längerem Stehen sich keine Krystalle zeigten, so wurde das Produkt in einen evacuierten Exsiccator gebracht, aber auch hier zeigten sich selbst nach zweimonatlichem Stehen keine Krystalle, sondern das Produkt, welches farblos und durchsichtig war, behielt seine sirupartige Konsistenz, bis es nach noch längerem Stehen endlich in ganz feinen, concentrisch angeordneten, bei 122° schmelzenden Nadeln krystallisierte.

Reduktion des methylierten Benzamidins.

Einige Gramm des methylierten Benzamidins wurden in absolut alkoholischer Lösung mit der etwa doppelten Menge drei- bis vierprozentigen Natriumamalgams versetzt, als theoretisch zur Reduktion erforderlich war, das heisst, als zur Entwicklung des Wasserstoffs nötig war, der bei der Reduktion aufgenommen wurde. In der Kälte geht hierbei die Reduktion nur sehr langsam vor sich, jedoch ist dieselbe beim Kochen auf dem Wasserbade innerhalb drei Stunden fertig.

Da nun basische Spaltungsprodukte zu erwarten waren, so wurde die filtrierte Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt und der Alkohol verdampft, hierauf mit Kalilauge im Überschuss versetzt und die Flüssigkeit mit Benzolsulfochlorid behandelt, worauf dieselbe einige Zeit im Sieden erhalten wurde, um das überschüssige Benzolsulfochlorid, welches mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, zu vertreiben. Es bildete sich hierbei eine Sulfonverbindung eines primären

Amins mit dem Schmelzpunkte 87° und eine solche aus secundärem Amin vom Schmelzpunkte 49°.

Erstere charakterisierte sich als Phenylsulfon-Benzylamin, während die secundäre Verbindung Phenylsulfon-Dimethylamin war, welche Verbindungen zum Vergleich synthetisch dargestellt wurden.

Spaltung des methylierten Benzamidins mit concentrierter Salzsäure.

Einige Gramm des methylierten Benzamidins im geschlossenen Rohre mit concentrierter Salzsäure einige Zeit auf 150° erhitzt, nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen, gaben zunächst nach dem Verdunsten des Äthers kleine Nadeln und Blättchen, welche bei 121° schmolzen und Benzoësäure waren.

Die saure Lösung wurde alsdann alkalisch gemacht mit Kalilauge und mit Benzolsulfochlorid behandelt, wobei eine Sulfonverbindung eines secundären Amins vom Schmelzpunkte 49° auftrat. Diese Sulfonverbindung war das bereits bei der Reduktion erhaltene Phenylsulfon-Dimethylamin.

Reduktion des reinen Benzamidins.

Einige Gramm des reinen Benzamidins in absolut alkoholischer Lösung unter den früheren Bedingungen mit Natriumamalgam reduziert und mit Benzolsulfochlorid behandelt, gaben Phenylsulfon-Benzylamin, welches den Schmelzpunkt 87° hat und bereits bei der Reduktion des methylierten Benzamidins erhalten wurde.

Spaltung des reinen Benzamidins mit concentrierter Salzsäure.

Einige Gramm reinen Benzamidins mit concentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr einige Zeit auf 150° erhitzt, gaben als Spaltungsprodukte Benzoësäure und Ammoniak, welches in der Lösung als Chlorammonium enthalten war.

Jodbestimmung des Additionsproduktes von Jodmethyl und reinem Benzamidin.

Als Beweis der Richtigkeit, dass von dem reinen Benzamidin zwei Moleküle Jodmethyl aufgenommen sind, wurde noch die Jodbestimmung des Jodhydrats ausgeführt, welche folgende Resultate ergab:

Angewandte Substanz = 0,25600 g.
Platintiegel mit Jodsilber = 16,12726,
Platintiegel = 15,83475,
0,29251,
Filterasche = 0,00133,
0,29118 AgJ.

0,29118 AgJ = 0,15748 J.

0,25600 Substanz enthält 0,15748 J = 61,5117 %. Falls zwei Moleküle Jodmethyl aufgenommen sind, soll das Produkt 62,87 % Jod haben.

Einwirkung von Jodmethyl auf Monophenylbenzamidin.

Monophenylbenzamidin wurde nach Bernthsen[1]) dargestellt durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen Benzonitril und salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 220 bis 240° anderthalb bis zwei Tage. Die erhaltene harzreiche Masse, welche salzsaures Monophenylbenzamidin enthielt, wurde mit kaltem Wasser ausgezogen und mit Ammoniak im Überschuss versetzt, wobei sich das Monophenylbenzamidin als flockige, gelblichweisse Masse abscheidet. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit etwas Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Auf diese Weise wurde ein reines, bei 111 bis 112° schmelzendes Amidin, welches in hellgelblichweissen Warzen krystallisierte, erhalten.

Auf dieses Monophenylbenzamidin wirkte nun Jodmethyl ein, indem dasselbe im Jodmethyl gelöst wurde

[1]) Bernthsen, Annal. d. Chemie 184, 348.

und wiederum einige Zeit bei 25 bis 30° stehen blieb. Das überschüssige Jodmethyl verdunstete sodann, und es wurde zunächst versucht, das Jodhydrat aus Methylalkohol umzukrystallisieren; jedoch bildeten sich hierbei keine Krystalle, sondern das Jodhydrat schied sich als sirupartige Masse aus, welche allmählich fest wurde, gelblich-weiss und durchsichtig war. Versuche, das Jodhydrat aus anderen Lösungsmitteln krystallisieren zu lassen, führten zu keinem anderen Resultate.

Dieses Jodhydrat wurde sodann mit Kalilauge behandelt, welche die Jodwasserstoffsäure fortnahm, und es entstand so eine harzige krystallinische Masse. Diese Masse wurde in Äthylalkohol gelöst und fraktioniert mit Äther die in demselben unlöslichen harzigen Substanzen ausgefällt. Die Lösung, welche vorher eine grünschwarze Farbe hatte, war nur noch hellgelb gefärbt, und es wurde nun diese reichlich Äther haltende alkoholische Lösung zur Krystallisation beiseite gestellt; nach etwa drei- bis vierstündigem Stehen zeigten sich dann schöne nadelförmige Krystalle von weisser Farbe, welche den Schmelzpunkt 139° hatten.

Die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers ergaben folgende Resultate:

I. 0,2528 g Subst. gaben 0,73905 CO_2 u. 0,15105 H_2O.
II. 0,3026 g „ „ 0,88526 CO_2 u. 0,18138 H_2O.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{14}H_{14}N_2$:	I.	II.
C 79,968 %,	79,727 %,	79,81675 %,
H 6,664 %.	6,637 %.	6,663 %.

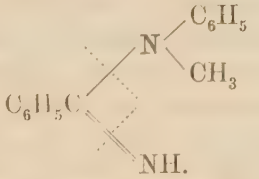
Siedemethode.

g Substanz.	g Alkohol.	Erhöhung.	Mol.-Gew.
0,13125	15,22	0,048	206
0,28150	„	0,096	221
0,42950.	„	0,144.	224.

Spaltung des methylierten Monophenylbenzamidins.

Drei bis vier Gramm des methylierten Monophenylbenzamidins wurden mit concentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr circa anderthalb bis zwei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit stark durchsetzt mit Krystallen, welche, mit Äther ausgezogen und auskrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 121° hatten und wiederum Benzoësäure waren.

Die saure Flüssigkeit wurde alsdann stark alkalisch gemacht und mit Benzolsulfochlorid behandelt, wobei auf diese Weise die Sulfonverbindung eines secundären Amins entstand, die sich als Monomethylanilinsulfon erwies, da der Schmelzpunkt, der bei 79° liegt, durch Mischen dieser Verbindung mit dem zur Identifizierung synthetisch dargestellten Phenylsulfon-Monomethylanilin keine Veränderung erlitt. Phenylsulfon-Monomethylanilin ist übrigens schon von Beckmann und Fellrath[1]) bei Überführung der Reduktionsprodukte von Phenylmethyl-Benzyl-Benzenylamidin in die Sulfonverbindungen erhalten worden. Es ist also in diesem Falle eine Methylgruppe an dem einfach gebundenen Stickstoff nachweisbar; dieselbe hat das noch als vorhanden gedachte Wasserstoffatom ersetzt, das andere war bereits durch die Phenylgruppe C_6H_5 ersetzt. Bei der Spaltung trat sodann das Stickstoffatom mit der Methyl- und Phenylgruppe als Monomethylanilin aus, und zwar nach folgender Formel:



Diese Annahme, dass die Phenylgruppe in dem Monophenylbenzamidin an dem einfach gebundenen Stick-

[1]) Beckmann und Fellrath, Annal. d. Chemie 273.

stoffatom sitzt, wird noch durch das aus dem Imidoäther erhaltene Monophenylbenzamidin, welches denselben Schmelzpunkt hat, weiter bestätigt; es wird dieses Monophenylbenzamidin erhalten, indem man Anilin auf salzsauren Benzimidoäthyläther einwirken lässt; die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NHHCl \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 =$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2HCl + C_2H_5OH.$$

In dem sowohl auf diese Weise als auch auf obige Weise erhaltenen Monophenylbenzamidin tritt nun noch bei Einwirkung von Jodmethyl die Methylgruppe an die Stelle des Wasserstoffatoms der Phenylamidgruppe C_6H_5NH, welche bei der Reduktion sowohl als auch bei der Spaltung als Monomethylanilin austritt.

Obiges wird noch durch die Reduktion des Phenyl-Methyl-Benzenylamidins bestätigt.

Reduktion des methylierten Monophenylbenzamidins.

Unter den schon früher angegebenen Bedingungen wurden wiederum ca. 3 Gramm Substanz in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduziert, mit Salzsäure versetzt, der Alkohol abgedampft, alkalisiert und mit Benzolsulfochlorid behandelt. Bei dieser Behandlung wurden genau dieselben Produkte, Benzoësäure und Phenylsulfon-Monomethylanilin, wie bei der Spaltung erhalten; es hat sich demnach schon gleich Benzoësäure abgespalten und ist die Sulfonverbindung des Monomethylanilins, welche den Schmelzpunkt 79° hat, gebildet worden.

Es ist also bei dem monosubstituierten Amidin eine Methylgruppe aufgenommen worden.

Reduktion des Monophenylbenzamidins.

Einige Gramm Monophenylbenzamidin in absolut alkoholischer Lösung unter den früher angegebenen Bedingungen reduziert und mit Benzolsulfochlorid behandelt gaben eine Sulfonverbindung eines secundären Amins mit dem Schmelzpunkte 119°, welche sich als Phenylsulfon-Benzylanilin charakterisierte.

Spaltung des Monophenylbenzamidins.

Monophenylbenzamidin im geschlossenen Rohr mit concentrierter Salzsäure auf 150° erhitzt, zersetzte sich in Benzoësäure und Anilin, dessen Sulfonverbindung den Schmelzpunkt 109° hat.

Jodbestimmung des Additionsproduktes von Monophenylbenzamidin und Jodmethyl.

Auch in diesem Falle wurde die Jodbestimmung des Jodhydrats ausgeführt und durch dieselbe die erhaltenen Resultate als richtig erkannt; dieselbe ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz = 0,3200 g.
Platintiegel mit Jodsilber = 16,04860,
Platintiegel = 15,81325,
0,23535,
Filterasche = 0,00133,
0,23402 AgJ.

235 AgJ = 127 J.
0,23402 AgJ = 0,12647 J.

0,3200 g Substanz hat demnach 0,12647 J = 39 % J.

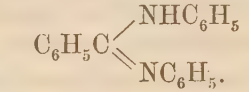
Falls ein Molekül Jodmethyl aufgenommen ist, hat das Produkt 38,1 % Jod.

Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylbenzamidin.

Diphenylbenzamidin wurde zunächst aus Benzanilid[1]) gewonnen durch Überführung desselben in das

[1]) Wallach, Annal. d. Chemie 184, 80.

ziemlich unbeständige Imidchlorid und durch Einwirkung von zwei Molekülen Anilin auf das Benzanilidimidchlorid[1]), wobei sich salzsaures Anilin als Nebenprodukt bildet und Diphenylbenzamidin entsteht:



Dasselbe krystallisiert teilweise in Nadeln, teilweise in Blättchen von weisser oder ganz hellgelber Farbe mit dem Schmelzpunkte 144°. Dieses so erhaltene Diphenylbenzamidin wurde sodann mit Jodmethyl behandelt, indem das Amidin im Jodmethyl gelöst wurde und bei einer Temperatur von 25 bis 30° wiederum einige Zeit stehen blieb. Sodann wurde auskrystallisieren gelassen und das Produkt umkrystallisiert, wobei ein nadelförmig krystallisiertes Produkt von hellgelbweisser Farbe, dessen Schmelzpunkt bei 144 bis 145° lag, entstand.

Eine Prüfung auf Jod in diesem Körper ergab ein negatives Resultat. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgendes Resultat:

Gefriermethode.

g Substanz.	g Benzol.	Erniedrigung.	Mol.-Gew.
0,1761	22,5425	0,145	269
0,28795	„	0,242	265
0,3551	„	0,300	263.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2721 g Substanz gaben 0,14403 H_2O u. 0,83582 CO_2.
II. 0,2454 g „ „ 0,12987 H_2O u. 0,7531 CO_2.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{19}H_{16}N_2$.	$C_{20}H_{19}N_2$.	I.	II.
C	83,81 %,	83,52 %,	83,67 %,	83,69 %,
H	5,88 %.	6,61 %.	5,88 %.	5,87 %.

Sowohl die Molekulargewichtsbestimmung als auch die Elementaranalyse liessen nun darauf schliessen, dass

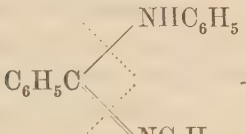
[1]) Wallach, Annal. d. Chemie 184, 83.

eine Methylgruppe gar nicht aufgenommen war, und dies wird durch die folgende Spaltung des Körpers sowohl als auch durch die Reduktion thatsächlich noch bestätigt.

Spaltung mit Salzsäure.

Ungefähr drei Gramm der Base wurden wie früher mit concentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150° gespalten. Zunächst war die Flüssigkeit wieder stark mit Krystallen durchsetzt, welche unschwer wiederum als Benzoësäure erkannt wurden. Die Lösung, wie früher alkalisiert und mit Benzolsulfochlorid behandelt, gab eine Sulfonverbindung eines primären Amins mit dem Schmelzpunkte 109°, welche ebenfalls leicht als Phenylsulfon-Anilin erkannt wurde.

Als Produkte treten also auf Benzoësäure und Anilin, und es ist somit keine Methylgruppe eingetreten. Die Spaltung dieses Körpers geht folgendermassen vor sich.



$$+ 2\,H_2O = C_6H_5COOH + 2\,(C_6H_5NH_2).$$

Reduktion des Körpers.

Die Reduktion, wie früher ausgeführt, und die Produkte in die Phenylsulfonverbindungen übergeführt, ergab eine Sulfonverbindung eines primären Amins mit dem Schmelzpunkte 109°, welche Phenylsulfon-Anilin war, und eine Sulfonverbindung eines secundären Amins mit dem Schmelzpunkte 119°, welche Phenylsulfon-Benzylanilin war.

Reduktion des reinen Diphenylbenzamidins.

Spaltung des reinen Diphenylbenzamidins.

Da sowohl die Reduktion als auch die Spaltung

des Diphenylbenzamidins genau dieselben Resultate ergaben als diejenige obigen Körpers, so ist hiermit zur Genüge erwiesen, dass eine Methylgruppe in das Diphenylbenzamidin nicht eingetreten ist.

Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylbenzamidin bei höherer Temperatur.

Da das Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur, wie oben erwiesen, auf Diphenylbenzamidin nicht einwirkt, so wurden ca. 5 Gramm des Amidins in etwas Jodmethyl gelöst und im geschlossenen Rohr einige Zeit im Wasserbade erhitzt.

Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit im Rohre fest geworden, jedoch ein Druck nicht vorhanden. Es hatte sich eine gelbe harzige Masse gebildet, welche nicht konstant zwischen 248 bis 260° schmolz. Da nun Natriumcarbonatlösung, verdünnte und concentrierte Kalilauge auf diesen Körper keine Einwirkung ausübten, so wurde das Produkt mit feuchtem Silberoxyd behandelt, wobei das Silber dem Körper das Jod entzog und das Amidin sich zu dunklen, öligen Produkten umsetzte, welche nach einiger Zeit an der Luft harzige Massen bildeten.

Anisyl-Phenyl-Benzamidin.

Zur Darstellung des Anisyl-Phenyl-Benzamidins wurde zunächst das schon von Lossen[1]) bei der Destillation der Anisbenzhydroxamsäure erhaltene Benzanisidid durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf freies Anisidin dargestellt, wobei salzsaures Anisidin als Nebenprodukt entstand und Benzanisidid sich bildete, welches gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Auf diese Weise erhält man einen, aus heissem Alkohol in seidenglänzenden Blättchen krystallisieren-

[1]) Lossen, Annal. d. Chemie 175, 299.

den, prachtvoll schillernden, bei 157° schmelzenden Körper, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0,2045 g Subst. gaben 0,41173 CO_2 und 0,10053 H_2O.
II. 0,2816 g „ „ 0,57200 CO_2 „ 0,14413 H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$:	Gefunden: I.	II.
C 74,004 %,	74,7038 %,	73,8608 %,
H 5,72 %.	5,46 %.	5,67 %.

Die Resultate entsprechen also der Formel:

$C_{14}H_{13}O_2N$ oder: $C_6H_5CONH(CH_3O)C_6H_4$.

Aus diesem Benzanisidid wurde sodann das Imidchlorid dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dasselbe und Abdestillieren des gebildeten Phosphoroxychlorids.

Dieses Benzanisididimidchlorid wurde mit Petroleumäther aufgenommen und nach und nach in zwei Moleküle Anilin, dem etwas wasserfreier Äther zugesetzt war, eingetragen. Bei dieser Operation fällt salzsaures Anilin als Nebenprodukt aus, und es wird Anisyl-Phenyl-Benzamidin gebildet, welches, gereinigt und umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 146° hat.

Die Ausbeute ist nur eine geringe.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,3260 g Substanz gaben 0,1708 H_2O und 0,94555 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C 79,44 %,	79,102 %,
H 5,95 %.	5,82 %.

Die Konstitutionsformel ist folgende:

$$C_6H_5C\begin{cases}NC_6H_4(OCH_3)\\ NHC_6H_5.\end{cases}$$

Die Molekulargewichtsbestimmung des Anisyl-Phenyl-Benzamidins ergab folgendes Resultat:

Siedemethode.

g Substanz.	Benzol.	Erhöhung.	Mol.-Gew.
0,1437	15,25	0,059	426,4
0,2655	„	0,105	442,6.

Reduktion des Anisyl-Phenyl-Benzamidins.

Die Reduktion dieses Amidins wurde ebenfalls wie bei den früheren Amidinen mit Natriumamalgam in absolut alkoholischer Lösung ausgeführt und die Produkte in die Sulfonverbindungen übergeführt. So ergab obige Reduktion: Phenylsulfon-Benzylanisidin mit dem Schmelzpunkte 109° und Phenylsulfon-Anilin mit demselben Schmelzpunkte.

Zur Identifizierung des Phenylsulfon-Anisidins wurde dasselbe noch synthetisch dargestellt, und das Gemisch aus den beiden zeigte keine Veränderung des Schmelzpunktes.

Phenyl-Anisyl-Benzamidin.

Zur Darstellung des Phenyl-Anisyl-Benzamidins lässt man auf Benzanilidimidchlorid zwei Moleküle Anisidin einwirken. Das zerriebene Einwirkungsprodukt, welches salzsaures Anisidin als Nebenprodukt enthält, wird mit Alkohol aufgenommen und das hierin gelöste Amidin mit Wasser ausgefällt und umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man ein bei 154° schmelzendes in Warzen krystallisierendes Amidin, dessen Analyse nachfolgende Resultate ergab:

0,3425 g Substanz gaben 0,18325 H_2O und 0,99463 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C 79,44 %,	79,19978 %,
H 5,95 %.	5,9448 %.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben nachfolgende Resultate:

I. Siedemethode in Benzol.

g Substanz.	g Benzol.	Erhöhung.	Mol.-Gew.
0,16275	15,15	0,116	247
0,33150	„	0,217	269
0,44925	„	0,282	281
0,56325	„	0,343	290.

II. Siedemethode in Alkohol.

g Substanz.	g Alkohol.	Erhöhung.	Mol.-Gew.
0,1230	15,3	0,058	159
0,2720	„	0,125	163
0,4332	„	0,189	172.

III. Siedemethode in Alkohol.

g Substanz.	g Alkohol.	Erhöhung.	Mol.-Gew.
0,2400	15,67	0,096	183
0,41925	„	0,143	214
0,5975	„	0,208	210.

IV. Siedemethode in Chloroform.

g Substanz.	g Chloroform.	Erhöhung.	Mol.-Gew.
0,32725	30,60	0,155	252
0,41875	„	0,205	244
0,61475	„	0,271	271.[1])

Reduktion des Phenyl-Anisyl-Benzamidins.

Die Reduktion, wiederum wie früher ausgeführt und die Produkte in die Sulfonverbindungen übergeführt, gab: Phenylsulfonbenzylanilin mit dem Schmelzpunkte 119° und Phenylsulfon-Anisidin mit dem Schmelzpunkte 95°, von denen das erstere bereits bei der Überführung der Produkte der Reduktion von Benzylmethyl-Phenyl-Benzenylamidin in die Sulfonverbindungen von Beckmann und Fellrath[2]) erhalten wurde, während zur Identifizierung des letzteren dasselbe noch synthetisch dargestellt wurde.

Phenyl-Benzyl-Anisamidin.

Zur Darstellung sowohl dieses als auch des isomeren Benzyl-Phenyl-Anisamidins wurde zunächst Anissäurechlorid nach Cahours[3]) dargestellt. Sodann wurde das bereits früher von Lossen[4]) dargestellte Anisanilid

[1]) NB. Die Substanz löste sich nicht mehr ganz.
[2]) Annal. d. Chemie 273.
[3]) Cahours, Ann. chim. phys. 23, 351.
[4]) Lossen, Annal. d. Chemie 175, 293.

dargestellt durch Einwirkung von einem Molekül Anissäurechlorid auf zwei Moleküle Anilin in ätherischer Lösung. Das gebildete Anisanilid, welches bei 169° schmilzt, wurde sodann aus heissem Alkohol umkrystallisiert und daraus durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Abdestillieren des Phosphoroxychlorids das Anisanilidimidchlorid dargestellt. Dieses Imidchlorid wurde sodann mit Petroleumäther aufgenommen und in eine wasserfreie ätherische Lösung von zwei Molekülen Benzylamin unter Vermeidung zu starker Erwärmung nach und nach eingetragen. Als Nebenprodukt bildet sich salzsaures Benzylamin, welches beim Aufnehmen des Phenyl-Benzyl-Anisamidins mit Alkohol ungelöst zurückblieb.

Phenyl-Benzyl-Anisamidin hat den Schmelzpunkt 98° und krystallisiert aus Alkohol in schönen weissen Blättchen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:
0,2465 g Substanz gaben 0,7200 CO_2 und 0,1400 H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C 79,7328 %,	79,65 %,
H 6,328 %.	6,307 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Resultate:

Siedemethode.

g Substanz.	g Alkohol.	Erhöhung.	Mol.-Gew.
0,08725	15,60	0,034	189
0,16125	„	0,073	163
0,22975	„	0,120	141.

Reduktion des Phenyl-Benzyl-Anisamidins.

Die Reduktion des Phenyl-Benzyl-Anisamidins, wie früher ausgeführt und die Produkte in die Sulfonverbindungen übergeführt, ergab: Phenylsulfon-Phenylanisamin mit dem Schmelzpunkte 116° und Phenylsulfon-Benzylamin mit dem Schmelzpunkte 87°. Zur

Identifizierung dieser beiden Verbindungen wurden dieselben noch synthetisch dargestellt, und der Schmelzpunkt des aus dem synthetisch dargestellten und dem bei der Reduktion erhaltenen Gemisches zeigte bei beiden keine Veränderung.

Benzyl-Phenyl-Anisamidin.

Zur Darstellung des Benzyl-Phenyl-Anisamidins wurde zunächst Anisbenzylamid durch Einwirkung von Anissäurechlorid auf zwei Moleküle Benzylamin dargestellt. Das Anisbenzylamid krystallisiert aus heissem Alkohol in schönen, bei 129° schmelzenden Blättchen; jedoch bei ganz langsamer Verdunstung wurde es auch in schönen, hellgelb gefärbten, concentrisch angeordneten Nadeln krystallisiert erhalten.

Aus diesem Anisbenzylamid wurde sodann wiederum durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vacuum das Anisbenzylamidimidchlorid erhalten; dasselbe wurde mit Petroleumäther aufgenommen und in eine wasserfreie ätherische Lösung von zwei Molekülen Anilin nach und nach eingetragen. Es bildet sich hierbei das Benzyl-Phenyl-Anisamidin, welches mit Alkohol aufgenommen und umkrystallisiert wurde.

Das Benzyl-Phenyl-Anisamidin wurde aus Alkohol warzenförmig krystallisiert mit dem Schmelzpunkte 158° erhalten.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2855 g Substanz gaben 0,8340 CO_2 und 0,16225 H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C 79,73 %,	79,66 %,
H 6,32 %.	6,31 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Resultate:

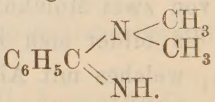
Siedemethode.

g Substanz.	g Alkohol.	Erhöhung.	Mol.-Gew.
0,04275	15,22	0,014	231
0,08575	„	0,027	240
0,12075	„	0,039	257.

Reduktion des Benzyl-Phenyl-Anisamidins.

Die Reduktion dieses Amidins wurde auch wiederum wie früher ausgeführt und die Produkte in die Sulfonverbindungen übergeführt. Als Produkte wurden erhalten: Phenylsulfon-Benzylanisamin mit dem Schmelzpunkte 132° und Phenylsulfon-Anilin mit dem Schmelzpunkte 109°. Zur Identifizierung dieser beiden Verbindungen wurde auch die erstere wiederum synthetisch dargestellt, während die letztere bereits mehrfach erhalten wurde.

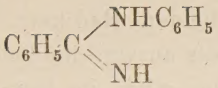
Wie nun zum Schluss aus den obigen Reduktionen und Spaltungen der verschiedenen Amidine ersichtlich ist, hat einmal das Additionsprodukt von Jodmethyl und Benzamidin, woselbst letzteres zwei Methylgruppen aufgenommen hat, nachfolgende Formel:



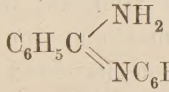
Es ist nämlich nicht anzunehmen, dass die Methylgruppen an verschiedenen Stickstoffatomen sitzen, da sowohl bei der Reduktion als auch bei der Spaltung jedesmal das Dimethylamin als Produkt auftritt, und es müsste also eine Methylgruppe im letzteren Falle an das andere Stickstoffatom übergehen oder es müssten andere Spaltungs- und Reduktionsprodukte analog wie beim Monophenylbenzamidin auftreten.

Ferner ist ersichtlich, dass das Monophenylbenzamidin, wie Pinner[1]) annimmt, nachfolgende Formel hat:

[1]) Pinner, „Imidoäther und ihre Derivate“ Seite 9, Anmerkung.



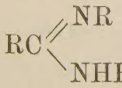
und nicht, wie Lossen in seiner Abhandlung[1]) annimmt, folgende:



Dieses ist dadurch ersichtlich, dass an dasselbe Stickstoffatom, an dem bereits die Phenylgruppe sitzt, bei der Addition die Methylgruppe herantritt; denn es wird ja aus dem Additionsprodukte sowohl bei der Reduktion wie auch bei der Spaltung wiederum Monomethylanylin, welches als Produkt auftritt, abgespalten; es muss also notwendigerweise an dem Stickstoffatom, an dem die Phenylgruppe sass, noch ein substituierbares Wasserstoffatom gewesen sein, welches durch die Methylgruppe ersetzt wurde. Diese Annahme wird, wie schon früher angeführt, durch das aus dem Imidoäther dargestellte Monophenylbenzamidin, dessen Additionsprodukt mit Jodmethyl und die Reduktions- und Spaltungsprodukte dieser Verbindung noch weiter erwiesen.

Falls zum Beispiel die Methylgruppe und die Phenylgruppe an verschiedenen Stickstoffatomen sässen, so würde auch eine dieser Gruppen analog wie bei der Reduktion des reinen Monophenylbenzamidins und auch des Diphenylbenzamidins an die Benzenylgruppe C_6H_5C übergehen, und es würden alsdann andere Reduktionsprodukte auftreten, wie solches der Fall ist.

Anders ist nun die Sache bei den disubstituierten, aus Imidchloriden dargestellten Amidinen. Bei diesen Amidinen, welche, wie wiederum aus Reduktionen und Spaltungen ersichtlich, die allgemeine Formel:



[1]) Lossen, Annal. d. Chemie 265, 29.

haben, sitzen die beiden Radikale, ob einfach oder zusammengesetzt, stets an verschiedenen Stickstoffatomen und zwar so, dass das schon im Imidchlorid vorhandene Radikal an dem doppelt gebundenen Stickstoffatom sitzt; denn bei der Reduktion aller aus Imidchloriden dargestellten Amidine bekommt man ein secundäres Amin, welches immer die schon im Imidchlorid enthaltenen Gruppen enthält.

Mehr als zwei von den vorhandenen drei Wasserstoffatomen im Amidin, welche direkt mit dem Stickstoff in Verbindung stehen, sind nicht ersetzbar, wie sowohl aus der Einwirkung von Jodmethyl auf reines Benzamidin und Monophenylbenzamidin hervorgeht als auch bei der Einwirkung desselben auf Diphenylbenzamidin bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur zu ersehen ist. Sodann ist auch aus den aus verschiedenen Radikalen dargestellten verschiedenen isomeren Amidinen ersichtlich, dass letztere überhaupt bestehen und somit Fellraths Darstellung isomerer Amidine bestätigt als auch ebenfalls, dass die beiden Substituenten stets an verschiedenen Stickstoffatomen sitzen. Letzteres geht wiederum aus den Reduktionen hervor.

Was nun endlich noch die Abweichungen in der Bestimmung der Molekulargewichte anbelangt, so ist leider immer noch nicht genügend Material vorhanden, um richtige Schlüsse daraus ziehen zu können.

Weitere Untersuchungen über die Isomerieverhältnisse der Amidine sind bereits im Laboratorium des Herrn Prof. Beckmann im Gange.